



PCT/FR2004/050129

30 MARS 2004

REÇU: 18 JUIN 2004

OMPI

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

28 JAN. 2004

Fait à Paris, le \_\_\_\_\_

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 31.03.2003 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0350081 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: 31.03.2003	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lanceraux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14208/FG YD175	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
PROCÉDE DE PRÉPARATION DE POLY(alpha-METHYLSTYRENE);			
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		
Rue	31-33, rue de la Fédération		
Code postal et ville	75752 PARIS 15ème		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind		
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom	LEHU		
Prénom	Jean		
Qualité	Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068		
Cabinet ou Société	BREVATOME		
Rue	3, rue du Docteur Lanceraux		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	01 53 83 94 00		
N° de télécopie	01 45 63 83 33		
Courrier électronique	brevets.patents@brevalex.com		
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages
Texte du brevet		textebrevet.pdf	25
Pouvoir général		D 21, R 3, AB 1	
<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>			
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant	
Numéro du compte client		024	

8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	3.00	45.00
Total à acquitter	EURO			365.00

La loi n°70-17 du 6 janvier 1973 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

## Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet: X

Demande de CU:

<b>DATE DE RECEPTION</b>	31 mars 2003	
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI</b>	0350081	Dépôt sur support CD:
<b>Vos références pour ce dossier</b>	B14208/FG YD175	

### DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur	1
Pays	FR

### TITRE DE L'INVENTION

PROCEDE DE PREPARATION DE POLY(alpha-METHYLSTYRENE);
--

### DOCUMENTS ENVOYES

pkgheader.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	indication-bio-deposit.xml	request.xml
Requetefr.PDF		

### EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	31 mars 2003 14:51:06
Empreinte officielle du dépôt	FE:8D:B8:5A:7E:F8:96:21:CB:0A:6A:84:0D:8A:EC:B5:13:DB:9C:83

/ PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersburg  
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08  
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04  
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

PROCÉDE DE PREPARATION DE POLY( $\alpha$ -METHYLSTYRENE).

## DESCRIPTION

## DOMAINE TECHNIQUE

5

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène).

Le poly( $\alpha$ -méthylstyrène) est un polymère thermoplastique qui trouve son application dans de nombreux domaines, en particulier dans le domaine de l'élaboration des matériaux destinés à des expériences de fusion par confinement inertiel, dans le domaine de l'élaboration de surface de dépôt ou de mandrin dépolymérisable.

15

## ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Classiquement, le poly( $\alpha$ -méthylstyrène) (intitulé PAMS dans la suite de cette description) est préparé par polymérisation anionique du monomère  $\alpha$ -méthylstyrène.

20

De façon générale, la polymérisation anionique correspond à une polymérisation en chaîne au cours de laquelle des monomères s'additionnent sur une chaîne présentant en extrémité une espèce anionique associée à une espèce cationique. La particularité de cette polymérisation réside dans la possibilité de préparer des polymères sans les réactions secondaires observées habituellement en polymérisation radicalaire classique, à savoir les réactions de transfert et de

25

terminaison, intervenant au cours de l'étape de propagation d'une polymérisation radicalaire classique.

Dès 1959, Les auteurs Cormick et al dans l'article 'Molecular Weight Distribution of Anionically Polymerized  $\alpha$ -Methylstyrene' dans Journal of Polymer Science, Vol.XLI, p 327-331(1959) [1] décrivent un procédé de préparation du PAMS par polymérisation anionique comprenant les étapes suivantes :

- une étape d'initiation consistant à additionner dans une solution contenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène et du tétrahydrofurane un amorceur bifonctionnel du type complexe naphthalène sodium ;
- une étape de propagation engendrée par le refroidissement de la solution résultant de la précédente étape à une température inférieure à 0°C ;
- une étape de terminaison par addition d'eau et de méthanol.

Toutefois, la mise en œuvre de ce procédé présente l'inconvénient d'engendrer des polymères à indice de polydispersité élevé (pouvant aller jusqu'à 1,5), et à masses molaires relativement faibles.

Les auteurs Tsunashima et al. dans l'article 'On the anionic Preparation of Poly( $\alpha$ -méthylstyrène)' dans Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., Vol.46, N°2, 1968 [2] proposent un procédé de polymérisation anionique du monomère  $\alpha$ -méthylstyrène dans le tétrahydrofurane, mais cette fois-ci en présence d'un amorceur monofonctionnel (c'est-à-dire possédant un seul centre actif), plus précisément en présence de butyllithium. Dans ce procédé, la vitesse

de l'étape de propagation est extrêmement élevée par rapport à celle de l'étape d'amorçage, ce qui a pour effet d'augmenter l'indice de polydispersité, dans la mesure où l'amorçage ne s'effectue pas au même moment pour l'ensemble des chaînes de polymère.

Selon une toute autre démarche, les auteurs Abe et al dans l'article 'Dilute Solution Properties of Monodisperse Poly( $\alpha$ -méthylstyrene)' dans Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol 41, 2330-2336 (1968) [3] ont proposé un procédé de préparation de PAMS par polymérisation anionique de l'( $\alpha$ -méthylstyrène) dans le THF en présence d'un amorceur particulier, constitué par un complexe de naphthalène sodium. Ce procédé conduit à un échantillon de polymères présentant des masses molaires inhomogènes. Pour atténuer l'inhomogénéité de l'échantillon, les auteurs susmentionnés proposent de fragmenter l'échantillon en polymères de masses molaires proches les uns des autres, en soumettant cet échantillon à un traitement dans un appareillage complexe intitulé 'colonne de Desreux'.

Ce procédé nécessite, comme il ressort du paragraphe ci-dessus, après polymérisation, une étape de fragmentation complexe et de ce fait, rend ce procédé difficilement transposable à grande échelle.

Ainsi, les procédés de préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) de l'art antérieur présentent tous l'un ou plusieurs des inconvénients suivants :

- du fait d'une étape de propagation se déroulant à une vitesse supérieure à celle de l'étape d'amorçage, ils conduisent généralement à des polymères inhomogènes en longueur de chaîne, c'est-à-dire à des polymères présentant un indice de polydispersité supérieure à 1,1 ;

- ils sont difficiles à mettre en œuvre, car ils impliquent, pour certains, une étape de fragmentation destinée à diminuer l'inhomogénéité d'un échantillon de polymères ;

- ils ne permettent pas à la fois un contrôle de l'indice de polydispersité et de la masse molaire des polymères obtenus.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de PAMS, qui permette l'obtention d'un PAMS avec un contrôle à la fois de l'indice de polydispersité et de la masse molaire dudit polymère, et qui ne présente pas les inconvénients des procédés décrits dans l'art antérieur.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de PAMS, qui soit de mise en œuvre simple et de coût peu élevé.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but et d'autres encore sont atteints par la présente invention, qui consiste en un procédé de préparation d'un polymère poly( $\alpha$ -méthylstyrène) par polymérisation anionique du monomère  $\alpha$ -méthylstyrène,



ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

a) une étape de préparation d'une solution comprenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène et un solvant apolaire aprotique ;

b) une étape de neutralisation de la solution préparée en a) comprenant l'ajout à cette solution d'une quantité efficace d'au moins un amorceur organométallique monofonctionnel, de manière à neutraliser les sources protiques de la solution préparée en a) ;

c) une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une température inférieure à  $0^{\circ}\text{C}$  ;

d) une étape d'amorçage de la polymérisation comprenant l'ajout à la solution refroidie en c) d'une quantité prédéterminée dudit amorceur monofonctionnel ;

e) une étape de propagation de la polymérisation comprenant l'addition à la solution préparée en d) d'un solvant polaire aprotique, ledit solvant étant ajouté en une quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique ;

f) une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution préparée en e) d'un solvant polaire protique.

Ainsi, le procédé comporte une première étape de préparation d'une solution comprenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène et un solvant apolaire aprotique. Cette préparation consiste à ajouter, de

préférence sous agitation et à température ambiante à un solvant apolaire aprotique le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène ou vice-versa.

De préférence, le solvant apolaire aprotique utilisé dans cette étape est un solvant présentant une constante diélectrique inférieure à 4.

Des solvants particulièrement avantageux répondant à ce critère peuvent être des hydrocarbures aromatiques comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, tels que le toluène, le benzène ou des hydrocarbures aliphatiques.

De préférence, le solvant apolaire aprotique utilisé dans cette étape est le toluène.

Le procédé de l'invention comprend également une étape de neutralisation b) destinée à éliminer toute source protique présente dans la solution préparée lors de l'étape a). Cette étape de neutralisation consiste dans le cadre de ce procédé à ajouter à la solution préparée lors de l'étape a) un amorceur organométallique monofonctionnel, c'est-à-dire une molécule apte à assurer grâce à la présence d'un unique centre actif ou fonction réactive, la création d'anions à partir du monomère. Ce type d'amorceur peut être également intitulé amorceur à site unique (correspondant à la terminologie anglo-saxonne 'single-site initiator'). Lors de l'étape de neutralisation, l'amorceur susmentionné a pour rôle de capter les protons présents dans la solution. Concrètement, l'ajout, de préférence, en goutte en goutte, de l'amorceur monofonctionnel en vue de neutraliser la

solution préparée en a) s'accompagne d'un changement de couleur de ladite solution et d'une stabilisation de ladite couleur, lorsque la neutralisation est achevée. L'avancement de l'étape de neutralisation peut être  
5 suivi par mesure de l'absorbance de la solution, dans laquelle on additionne l'amorceur monofonctionnel, ladite addition étant maintenue jusqu'à obtention d'une solution présentant une absorbance sensiblement constante en fonction du temps.

10 L'intérêt d'utiliser un amorceur organométallique monofonctionnel réside dans le fait que, lors de l'étape de propagation, il n'y aura propagation des chaînes de polymère qu'à une seule extrémité, d'où la formation de polymères à faible  
15 dispersion dans les masses moléculaires et par conséquent un faible indice de polydispersité.

De préférence, l'avancement de l'étape de neutralisation est suivi au moyen d'une cellule UV. Cette cellule UV permettra avantageusement de mesurer  
20 avec précision le suivi de l'évolution de l'absorbance lors de l'ajout de l'amorceur monofonctionnel et de stopper cet ajout dès lors que l'on constate une absorbance sensiblement constante en fonction du temps. De préférence, l'étape de préparation a) et l'étape de  
25 neutralisation b) sont réalisées à température ambiante.

Une fois l'étape de neutralisation achevée, le procédé de l'invention comprend également une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une  
30 température inférieure ou égale à 0°C.

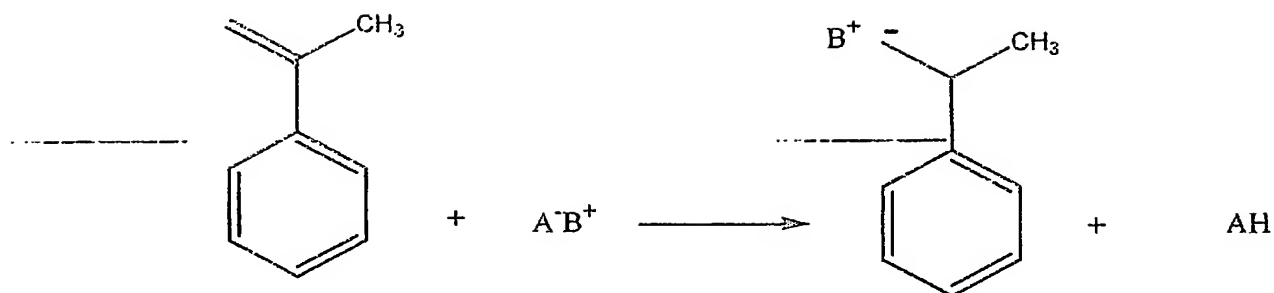
De préférence, l'étape de refroidissement est réalisée à une température de  $-50$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ , encore plus préférentiellement, de  $-50$  à  $-25^{\circ}\text{C}$ .

L'utilisation d'une telle gamme température  
5 contribue avantageusement à stabiliser les carbanions formés lors de l'étape d'amorçage.

Dans la mesure où il s'agit d'un procédé de polymérisation anionique, le procédé de l'invention  
10 comprend également une étape d'amorçage, c'est-à-dire une étape consistant à transformer le monomère ( $\alpha$ -méthylstyrène) en centre actif anionique. Plus précisément, cette étape d'amorçage, dans le cadre de l'invention, consiste à ajouter à la solution préparée  
15 au cours de l'étape b) une quantité prédéterminée de l'amorceur monofonctionnel susmentionné, c'est-à-dire la quantité nécessaire d'amorceur pour créer des monomères activés destinés à réagir au cours de la réaction de polymérisation pour donner un polymère à  
20 masse molaire donnée.

L'originalité de cette étape réside dans le fait, qu'elle est réalisée dans un solvant apolaire aprotique.

Lors de l'étape d'amorçage, le monomère ( $\alpha$ -  
25 méthylstyrène) est activé par réaction avec l'amorceur monofonctionnel (symbolisé par AB ci-dessus) selon la réaction suivante :



Dans la mesure où l'étape d'amorçage s'effectue dans un solvant apolaire aprotique, le monomère activé se retrouve sous la forme d'une paire d'ions non dissociés du fait du pouvoir non dissociant du solvant. Par conséquent, dans la mesure où le monomère activé existe sous forme de paire d'ions, il ne peut pas réagir avec les autres monomères activés présents en solution et l'étape de propagation ne peut ainsi pas démarrer.

De préférence, l'amorceur organométallique monofonctionnel est un composé organolithien. Plus précisément, ce composé organolithien peut être choisi dans le groupe constitué par le n-butyllithium, le sec-butyllithium, le tert-butyllithium.

Enfin, l'étape de propagation du procédé de l'invention comprend l'addition à la solution préparée en c) d'un solvant polaire aprotique en une quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique. De préférence, la quantité de solvant polaire aprotique correspond à moins de 10 % en volume du volume total de solvant (solvant apolaire aprotique + solvant polaire aprotique).

Ainsi, en ajoutant un solvant polaire aprotique en quantité inférieure à celle du solvant

apolaire aprotique, on assure la dissociation des paires d'ions (ce qui permet le démarrage de la propagation) en limitant la vitesse de propagation, laquelle engendrerait, si elle était trop rapide, une augmentation considérable de l'indice de polydispersité, ce qui n'est pas le but recherché.

On précise que, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par solvant polaire aprotique un solvant présentant avantageusement une constante diélectrique supérieure à 13.

Il est entendu que ce solvant devra être parfaitement miscible dans le solvant apolaire utilisé pour l'étape de préparation a) et l'étape d'amorçage susmentionnés et devra être utilisable à basse température, par exemple à des températures s'échelonnant entre -25 et -50°C.

Des solvants particulièrement avantageux répondant à ces critères peuvent être choisis dans le groupe constitué par le tétrahydrofuranne, le tétrahydropyranne.

L'originalité de cette étape réside dans le fait d'ajouter un solvant polaire aprotique à la solution résultant de l'étape d'amorçage, cette solution contenant uniquement des paires d'ions non dissociées. L'ajout de ce solvant dissocie de manière simultanée les paires d'ions et libèrent ainsi les monomères activés, qui vont pouvoir ainsi réagir entre eux pour former le polymère adéquat. L'ajout de ce solvant donne ainsi le point de départ de l'étape de propagation et de ce fait, contribue à ce que la

propagation de la polymérisation s'effectue de manière quasi simultanée à partir de chacun des monomères activés et permet, en conséquence, d'obtenir, à l'issue de cette étape, un échantillon de polymères très  
5 homogène, c'est-à-dire un échantillon constitué de polymères présentant des masses molaires en nombre très proches les unes des autres.

Ceci n'est pas le cas des procédés décrits dans l'art antérieur, où l'étape de propagation démarre  
10 avant même que l'étape d'amorçage ne soit achevée, ce qui a pour conséquence d'engendrer des échantillons inhomogènes, c'est-à-dire un échantillon constitué de polymères présentant des masses molaires très variées, soit un indice de polydispersité élevé.

15 De préférence, l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), l'étape d'amorçage d) et l'étape de propagation sont réalisées sous une atmosphère de gaz inerte.

20 Le procédé comprend également une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution préparée en d) d'un solvant polaire protique. Cette étape intervient lorsque les monomères ont été complètement consommés pour entrer dans la constitution du PAMS. La  
25 fin de l'étape de propagation peut être située grâce à une étude cinétique réalisée préalablement à la mise en œuvre du procédé, le but de cette étude cinétique étant de suivre la consommation en monomère en fonction du temps et de suivre la linéarité des masses molaires  
30 obtenues en fonction du rendement. Il est entendu que cette étude cinétique est tout à fait à la portée de

l'homme du métier. De préférence, la solution obtenue en f) est ramenée à température ambiante.

Enfin le procédé de l'invention peut comprendre, en outre, après l'étape de terminaison, une  
5 étape d'isolement du poly( $\alpha$ -méthylstyrène). Cette étape d'isolement est réalisée par exemple par coulée du mélange réactionnel résultant de l'étape f) dans du méthanol, suivie d'une filtration et d'un séchage du poly( $\alpha$ -méthylstyrène) obtenu.

10

En pratique, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de la manière décrite ci-dessous.

Dans un réacteur spécifique, présentant un volume de 100 à 1500 Ml, de préférence relié à un  
15 cryostat et à une cellule UV, on introduit, de préférence sous agitation et sous atmosphère de gaz inerte le solvant apolaire aprotique et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène. De préférence, le solvant utilisé est préalablement purifié par distillation sous atmosphère  
20 inerte et sur desséchant (tel que le sodium). Ensuite, l'étape de neutralisation est réalisée en ajoutant l'amorceur monofonctionnel au mélange précédent, de préférence à température ambiante. L'ajout s'effectue  
25 préférablement de manière très lente, par exemple, par goutte-à-goutte, alors que parallèlement la cellule UV détermine l'absorbance de la solution en fonction du temps. Une fois la neutralisation atteinte, une très légère coloration jaune est obtenue et la solution présente une valeur d'absorbance sensiblement constante  
30 en fonction du temps. Ensuite, la température du mélange est abaissée, par exemple, entre  $-50$  et  $-25^{\circ}\text{C}$



puis on ajoute la quantité théorique d'amorceur nécessaire à l'obtention d'un polymère à masses molaires en nombre, de préférence élevées. On agite le mélange à la température fixée précédemment pendant une  
5 durée pouvant s'échelonner de 1 à 8 heures. L'achèvement de l'étape d'amorçage peut être détecté également par cellule UV, cet achèvement se traduisant par une solution présentant une absorbance sensiblement constante en fonction du temps.

10 Une fois l'étape d'amorçage achevée, on ajoute une quantité donnée de solvant polaire aprotique avantageusement préalablement purifié par distillation, par exemple sous argon et sur desséchant, le volume de solvant polaire aprotique ajouté étant inférieur à  
15 celui du solvant apolaire aprotique, le solvant polaire aprotique représentant, de préférence, moins de 10% en volume par rapport au volume de solvant (solvant apolaire aprotique + solvant polaire aprotique). La solution vire au rouge. L'étape de propagation est  
20 effectuée de préférence, sous agitation à une température s'échelonnant de préférence, de -50 à -25 °C pendant une durée, par exemple de 3 à 50 heures de manière à former le polymère souhaité. Enfin, le procédé de polymérisation est achevé par une étape de  
25 terminaison par ajout d'un solvant polaire protique tel qu'un alcool anhydre (éthanol, hexanol). Le mélange réactionnel est ensuite ramené, de préférence, à température ambiante et le polymère obtenu est alors isolé par précipitation dans du méthanol puis par  
30 filtration suivie d'un séchage.

- - -

Ainsi, le procédé de préparation de PAMS selon l'invention présente les avantages suivants :

- grâce à la séparation des étapes d'amorçage et de propagation, en raison de l'emploi judicieux de deux catégories de solvant pour réaliser ces étapes, ce procédé permet d'obtenir un contrôle précis de ces étapes ;

- grâce au contrôle précis des étapes susmentionnées, le procédé de l'invention permet un contrôle à la fois de l'indice de polydispersité et de la masse molaire du polymère obtenu et permet l'accès à des polymères présentant un indice de polydispersité (inférieur à 1,1) et des masses molaires élevées (supérieures à 300 000 g.mol<sup>-1</sup> par rapport à un étalonnage avec des polystyrènes standards) ;

- grâce au contrôle des différentes étapes entrant en jeu dans ce procédé, on accède ainsi à un procédé parfaitement reproductible ;

- grâce au contrôle desdites étapes, il permet de préparer des lots de masse supérieure à 200 g, si souhaitée.

L'invention va maintenant être décrite au regard des exemples particulier suivants, qui sont donnés, à titre illustratif et non limitatif.

## EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les exemples qui vont suivre illustrent la préparation de polymères conformes à la présente invention.

Dans chacun de ces exemples, il a été mesuré la masse molaire en nombre et l'indice de polydispersité.

Les masses molaires en nombre et l'indice de polydispersité ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique. La chromatographie d'exclusion stérique est basée sur le principe de la chromatographie liquide. Dans le cadre de ces exemples, le solvant d'élution correspond à du THF et le dispositif chromatographique comprend quatre colonnes montées en série et équipé d'un détecteur réfractométrique (Waters). L'étalonnage est réalisé à partir de polystyrènes standards.

La masse molaire en nombre  $M_n$  correspond à la somme de toutes les masses pondérées par la fraction en nombre.

La masse molaire en poids  $M_w$  correspond à la somme de toutes les masses pondérées par un coefficient  $w_i$ , qui représente la fraction en poids des espèces présentes ( $\sum w_i = 1$ ).

L'indice de polydispersité  $I_p$  correspond au rapport de la masse molaire en poids sur la masse molaire en nombre et caractérise la dispersion des masses autour de la masse moyenne.

Dans chacun de ses exemples, la quantité d'amorceur  $n$  à ajouter pour la propagation de la polymérisation est prédéterminée par la méthode suivante.

On considère que l'on veut préparer un polymère de masse molaire moyenne en nombre, notée ' $M_n$  théorique'. Après une étude cinétique préalable, on considère un rendement de polymérisation  $R$ .

La formule de détermination de la quantité prédéterminée d'amorceur à ajouter est la suivante :

$$n = (m/M_n \text{ théorique}) * R$$

dans laquelle :

- 5                    - n correspond à la quantité prédéterminée d'amorceur, exprimée en moles ;
- m correspond à la masse de monomère à introduire pour obtenir un polymère de masse  $M_n$  théorique souhaitée, exprimée en g ;
- 10                   -  $M_n$  théorique correspond à la masse molaire en nombre souhaitée du polymère, exprimée en  $\text{g.mol}^{-1}$  ;
- R correspond au rendement de polymérisation, évaluée grâce à une étude cinétique
- 15                   préalable.

#### EXEMPLE 1.

20                   Cet exemple a pour objectif la préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre théorique de  $300000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

25                   Dans un réacteur spécifique de 100 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (55 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (22 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV

30                   est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à  $-25^\circ\text{C}$ . La quantité prédéterminée de s-BuLi ( $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ )

nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Pour déterminer cette quantité prédéterminée, un rendement quantitatif est considéré.

Après agitation à cette température pendant 5 4 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (10 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à  $-25^{\circ}\text{C}$ , la solution devient visqueuse. Après consommation totale du 10 monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 1 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et 15 séché sous vide à environ  $40^{\circ}\text{C}$ . On obtient 20 g de poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 91%.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est exprimée en équivalent polystyrène ;

- 20 - Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) ( $\text{en g.mol}^{-1}$ ) =  
312 000 ;  
- Indice de polydispersité = 1,06.

#### EXEMPLE 2.

25

Cet exemple a pour objectif la préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre théorique de  $340\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

30

Dans un réacteur spécifique de 700 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits

... sous argon, du toluène anhydre (275 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (110 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C. La quantité théorique de s-BuLi ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée.

10 Après agitation à cette température pendant 8 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofur anhydre (50 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à -25°C, la solution devient visqueuse. Après

15 consommation totale du monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 3 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le

20 polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ 40°C. On obtient 102 g de poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 93%.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est exprimée en équivalent polystyrène.

- Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) = 336 000 ;
- Indice de polydispersité = 1,05.

EXEMPLE 3.

Cet exemple a pour objectif la préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre théorique de 340 000 g.mol<sup>-1</sup>.

Dans un réacteur spécifique de 700 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (275 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (110 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C. La quantité théorique de s-BuLi ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Après agitation à cette température pendant 8 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (50 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à -25°C, la solution devient visqueuse. Après consommation totale du monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 3 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ 40°C. On obtient 100 g de poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 91%.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est exprimée en équivalent polystyrène

- Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) =

330 000 ;

5 - Indice de polydispersité = 1,05.

#### EXEMPLE 4.

Cet exemple a pour objectif la préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre théorique de  $400\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

Dans un réacteur spécifique de 1500 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (550 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (220 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à  $-25^\circ\text{C}$ . La quantité théorique de s-BuLi ( $5,5 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ ) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Après agitation à cette température pendant 4 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofur anhydre (100 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à  $-25^\circ\text{C}$ , la solution devient visqueuse. Après consommation totale du monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 6 mL d'alcool anhydre à



basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ 40°C. On obtient 190 g de  
 5 poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 90%.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est exprimée en équivalent polystyrène.

- Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) (en  $\text{g.mol}^{-1}$ )=

10. 390 000 ;

- Indice de polydispersité= 1,05.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère  
poly( $\alpha$ -méthylstyrène) par polymérisation anionique du  
monomère  $\alpha$ -méthylstyrène, ledit procédé comprenant  
5 successivement les étapes suivantes :
- a) une étape de préparation d'une solution  
comprenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène et un solvant  
apolaire aprotique ;
- 10 b) une étape de neutralisation de la  
solution préparée en a) comprenant l'ajout à cette  
solution d'une quantité efficace d'au moins un amorceur  
organométallique monofonctionnel, de manière à  
neutraliser les sources protiques de la solution  
préparée en a) ;
- 15 c) une étape de refroidissement de la  
solution obtenue en b) à une température inférieure à  
0°C ;
- d) une étape d'amorçage de la  
polymérisation comprenant l'ajout à la solution  
20 refroidie en c) d'une quantité prédéterminée dudit  
amorceur monofonctionnel ;
- e) une étape de propagation de la  
polymérisation comprenant l'addition à la solution  
préparée en d) d'un solvant polaire aprotique, ledit  
25 solvant étant ajouté en une quantité inférieure à celle  
du solvant apolaire aprotique ;
- f) une étape de terminaison comprenant  
l'ajout à la solution préparée en e) d'un solvant  
polaire protique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant apolaire aprotique est choisi dans les groupe constitué par les hydrocarbures aromatiques comportant de 6 à 10 atomes de carbone, les  
5 hydrocarbures aliphatiques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le solvant apolaire aprotique est le toluène.

10

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'amorceur organométallique monofonctionnel est un composé organolithien.

15

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le composé organolithien est choisi dans le groupe constitué par le n-butyllithium, le sec-butyllithium, le tert-butyllithium.

20

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de neutralisation b) est suivie au moyen d'une cellule UV.

25

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), sont réalisées à température ambiante.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de

refroidissement est réalisée à une température de -50 à -10°C, de préférence, de -50 à -25°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des  
5 revendications 1 à 8, dans lequel le solvant polaire aprotique est choisi dans le groupe constitué par le tétrahydrofuranne, le tétrahydropyranne.

10. Procédé selon la revendication 9, dans  
10 lequel le solvant polaire aprotique est le tétrahydrofuranne.

11. Procédé selon l'une quelconque des  
15 revendications 1 à 10, dans lequel l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), l'étape d'amorçage d) et l'étape de propagation sont réalisées sous une atmosphère de gaz inerte.

12. Procédé selon l'une quelconque des  
20 revendications 1 à 11, comprenant, en outre, après l'étape de terminaison, une étape d'isolement du poly( $\alpha$ -méthylstyrène).

13. Procédé selon la revendication 12, dans  
25 lequel l'étape d'isolement du poly( $\alpha$ -méthylstyrène) s'effectue par coulée du mélange réactionnel résultant de l'étape f) dans du méthanol, suivie d'une filtration et d'un séchage du poly( $\alpha$ -méthylstyrène) obtenu.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75600 Paris Cedex 03

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 6 W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		B 14208.3/FG
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03.50081 DU 31.03.2003
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE DE PREPARATION DE POLY( alpha- METHYLSTYRENE)		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	BALLAND-LONGEAU
	<b>Prénoms</b>	Alexia
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	152, rue de Boisdénier
	<b>Code postal et ville</b>	37000 TOURS
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	CALONNE
	<b>Prénoms</b>	Marc
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	4, rue Anatole France
	<b>Code postal et ville</b>	37200 ILE BOUCHARD
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	JOUSSE
	<b>Prénoms</b>	Franck
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	CEA/ CESTA-DEV/SFUR BP N°2
	<b>Code postal et ville</b>	33114 LE BARP
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  PARIS le 6 mai 2003 F. GUERRE		

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270501

<b>Vos références-pour ce dossier (facultatif)</b>		B 14208.3/FG
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03.50081 DU 31.03.2003
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE PRÉPARATION DE POLY( alpha- METHYLSTYRENE)		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	CATALA
	Prénoms	Jean-Marie
	Adresse	Rue
		Institut CH.SADRON 6, rue Boussingault
		Code postal et ville
		6 7 0 8 1 3 STRASBOURG
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input type="checkbox"/> 2	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
PARIS le 6 mai 2003 F. GUERRE		

FR 004/050129



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**